بررسی رفتار خوردگی ایمپلنت Ti-6Al-4V پوشش داده شده با نانولایه تانتالوم برای کاربردهای پزشکی*

محبوبه محمودی[۱] پیمان محمودی هاشمی[۲] آرمان زارع بیدکی[۳]

چکیده

در این تحقیق نانولایه تانتالوم با ضخامت ۲۰۰nm به روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) با پرتو الکترونی بر روی سطح زیرلایه Ti-6Al-4V به منظور بهبود خواص سطحی و خوردگی پوشش داده شد. میزان سختی و زبری سطح نمونه های بدون پوشش (Ti-6Al-4V) و نمونه های با پوشش تانتالوم (Ti-6Al-4V/Ta) تحت ارزیابی قرار گرفتند. سختی و زبری سطح نمونه ها پس از پوشش دهی نسبت به نمونه شاهد (Ti-6Al-4V) به ترتیب از ۳٤٥HV به ۳۷۱HV و از ۰/۰۵۵μm به ۰/۱۰۷μm افزایش یافت. همچنین با انجام آزمون خوردگی در محلول فیزیولوژیکی هنک مشاهده گردید که چگالی جریان خوردگی در نمونه های Ti-6Al-4V/Ta در مقایسه با نمونه شاهد از ۱/۹ $\mu A/cm^2$ به ۰/۷ $\mu A/cm^2$ کاهش می یابد که بیانگر بهبود قابل توجه مقاومت به خوردگی تا دو برابر می باشد. پس از آزمون خوردگی با بررسی میزان رهایش یون های Al ،V و Ti، غلظت عناصر آزاد شده پس از پوشش دهی به نصف میزان آن ها در قبل از پوشش دهی کاهش می یابد. نهایتاً، آزمون های پراش اشعه ایکس(XRD)، بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز عنصری (EDS) به ترتیب برای شناسایی فازها، بررسی مورفولوژی و تعیین در صد عناصر نمونه ها انجام گردید. نتایج نشان دادند که آلیاژ Ti-6Al-4V پوشش داده شده با تانتالوم با توجه به مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی عالی گزینه مناسبی برای کاربرد در ایمپلنت های دندانپزشکی و ارتوپدی می باشد.

واژه‌های کلیدی تانتالوم؛ Ti-6Al-4V؛ پرتو الکترونی؛ رسوب فیزیکی بخار (*PVD*)؛ مقاومت به خوردگی؛ زیست سازگاری؛ پوشش‌دهی.

Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Implant Coated with a Tantalum Nanolayer for Medical Applications

M. Mahmoodi P. Mahmoodi Hashemi A.Zare Bidoki

Abstract

In this study, Ti-6A1-4V alloy was coated with a 200 nm thick tantalum nanolayer using physical vapor deposition method with electron beam in order to improve its surface and corrosion properties. The surface hardness and roughness of the control sample (Ti-6A1-4V) and those with tantalum coating (Ti-6Al-4V/Ta) were assessed. After coating, the surface hardness and roughness of the samples increased from 345 HV to 371 HV and from 0.055 µm to 0.107 µm, respectively. Moreover, the corrosion test in Hank's solution revealed that the corrosion current density of Ti-6Al-4V/Ta decreased from 1.9 $\mu A/cm^2$ vs. 0.7 $\mu A/cm^2$ for control sample. Following the corrosion test, the release rate of V, Al and Ti ions was examined. The results showed that the concentration of the released elements was halved after coating. Finally, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray analysis (EDS) were conducted to determine the phases, microstructures, and percentage of elements in the samples, respectively. The test results indicated that tantalum-coated Ti-6A1-4V alloy has desirable corrosion resistance and excellent mechanical properties and can thus be employed in dental and orthopedic implants.

Key Word Tantalum; Ti-6A1-4V; Electron Beam; Physical Vapor Deposition; Corrosion Resistance; Biocompatibility; Coating.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۲/۷ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹٤/۱۱/۱٤ به دفتر نشریه رسیده است

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی پزشکی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

(۲) دانشجو، گروه مهندسی پزشکی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

(۳) استادیار، گروه مواد، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

مقدمه

تقاضای روز افزون ایمپلنت ها، پیشرفت های سریع در زمینهٔ بیومواد را ضروری ساخته است، از این رو در سال های اخیر، مطالعه و تحقیق در حوزه بیومواد به طور قابل توجهی افزایش یافته است [1-6]. مشخصه اصلی یک بیوماده، زیست سازگاری آن است، به این معنی که آنها نباید سمی و یا سرطان زا باشند و از لحاظ شیمیایی با سیال های بدن واکنش نامطلوب بدهند [7-9]. همچنین، باید از لحاظ مکانیکی مقاوم و دارای عمر خستگی طولانی و چگالی مناسب باشند. ایمپلنت ایده آل برای کاربردهای ارتوپدی باید مدول الاستیسیته متناسب با مدول استخوان و مقاومت به خوردگی بالا داشته باشد [10-13]. در حال حاضر کاربرد ایمپلنت های فلزی مانند فولادهای ضد زنگ، آلیاژهای کبالت-کروم و آلیاژهای تیتانیوم بسیار رایج می باشد [14]. در میان ایمپلنت های فلزی موجود، کاربرد تیتانیوم و آلیاژهایش در پزشکی به دلیل خواص برجسته آن از جمله استحکام بالا، چگالی پائین، مقاومت به خوردگی بالا، خنثی بودن کامل نسبت به محیط بدن، زیست سازگاری بالا، مدول پائین و ظرفیت بالا برای پیوند برقرار کردن با استخوان و سایر بافت ها به طور چشمگیری افزایش یافته است. همچنین، با توجه به اینکه آلیاژهای Ti، مدول پائین تری (Gpa ۵۵ تا۱۱۰) در مقایسه با فولاد ضد زنگ ۳۱٦L (۲۱۰Gpa) و آلیاژهای کبالت-کروم (۲٤۰Gpa) دارند در سالهای اخیر کاربردشان افزایش یافته است [15]. فلزات و آلیاژها وقتی با مایع موجود در محیط بدن مواجه می شوند به دلیل حضور یون های کلرید و پروتئین ها بسیار مهاجم در معرض خوردگی قرار می گیرند. مقاومت به سایش و خوردگی پایین بعضی از مواد باعث رهایش یون های فلزی از ایمپلنت ها و ایجاد واکنش های ناخواسته آن ها در بدن می گردد. [3]. گر چه آلیاژ تیتانیوم به ویژه آلیاژ Ti-6Al-4V دارای خواص عالی از لحاظ مقاومت خوردگی و زیست سازگاری می باشد، اما کارآیی بلند مدت این آلیاژها نگرانی هایی از جمله رهایش عناصر آلومینیم و وانادیوم را دارا می باشد که آزاد شدن آن ها از ایمپلنت در دراز مدت سبب بروز مشکلات و بیماری هایی مثل آلزایمر و نوروپاتی می شود [15,]. برای حل این مشکلات، فلز زیست سازگار تانتالوم (Ta) توجه خاصی را به خود جلب کرده است[10,16,17]. این فلز دارای ویژگی‌های جذابی مثل رادیواپسیته بالا [18]، چقرمگی شکست بالا، کارپذیری بالا [19] و مقاومت به خوردگی بالا [20] می باشد. تانتالوم در بسیاری از کاربردها نظیر سنسورها [21]، رزیستورهای الکتریکی، خازن‌ها [22] استنت [23]، دریچه مصنوعی قلب [24] و تصویر برداری پزشکی [17] کاربرد چشمگیری دارد. متأسفانه کاربرد فلز تانتالوم علی رغم نتایج بالینی عالی دارای محدودیتهایی از جمله چگالی بسیار بالا، تخلخل حجمی پایین، مدول نسبی بالای الاستیسیته، مشخصات اصطحکاکی پایین می باشد. به همین دلیل کاربرد روش هایی مانند کندوپاش [25] ، پرتو الکترونی [26] و کاشت یونی [27] برای ایجاد لایه های تانتالوم و اکسید آن بر روی زیر لایه های سیلیکونی، تیتانیوم و آلیاژهای آن گسترش یافته است.

جذب پروتئین‌ها روی سطوح جامد و سخت، اهمیت زیادی در زمینه‌های ایمپلنت های پزشکی، بیوسنسورها و بیوشیمی دارد. از این رو نانولایه تانتالوم، علاوه بر افزایش خواص آبدوستی، قادر است با جذب پروتئین سبب تسریع رشد بافت و کاهش واکنش های مضر گردد [28]. همچنین این لایه نانومتری می تواند از رهایش عناصر آلیاژی سمی نظیر وانادیوم و نیکل از آلیاژهای تیتانیومی در محیط فیزیولوژیکی ممانعت کند. در تحقیقات، مشاهده شده است که تانتالوم از طریق شکل گیری یک لایه آپاتیت در سیال شبیه سازی شده بدن (SBF) به طور بیولوژیکی با استخوان پیوند برقرار می کند [16,19]

محققین، زیست سازگاری تانتالوم را بعد از کاشت در بافت پوست موش [29] و مقاومت خوردگی عالی آن را در محیط خیلی اسیدی به اثبات

رساندند [30]. همچنین در مقالات اخیر چسبندگی و تکثیر سلول بر روی سطح تانتالوم نیز مشاهده گردیده است [31]. تاکنون تحقیقات بسیاری پیرامون تشکیل لایه نازک تانتالوم بر روی زیر لایه های مختلف نظیر فولاد ضد زنگ و تیتانیوم خالص توسط روش های گوناگون انجام شده است [32]، اما گزارشی در مورد تشکیل نانولایه تانتالوم بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V توسط پرتو الکترونی ارائه نشده است. در این تحقیق، برای بهبود خواص سطحی آلیاژ تیتانیوم و ارتقای خواص خوردگی آن توسط روش PVD با پرتو الکترونی، لایه نازکی از تانتالوم با ضخامتی در حد نانومتر بر روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V برای کاربرد در ایمپلنت های دندانپزشکی و ارتوپدی پوشش داده شد و خواص مذکور مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش آزمایش ها

در پژوهش حاضر ابتدا زیر لایه های دایره شکل به قطر ۱۸mm و ضخامت ۲mm از آلیاژ Ti-6Al-4V (ASTM F136) آماده گردید. سپس تانتالوم (ASTM F560) با خلوص ٪ ۹۹/۹۵ به صورت بالک با ابعاد ۲۰×۱۰×۳ mm جهت لایه نشانی بر روی سطح زیر لایه Ti-6Al-4V تهیه شد. برای داشتن یک سطح صاف و صیقلی جهت دستیابی به پوششی منظم و پیوسته که حداقل زبری را داشته باشد، قبل از شروع عملیات لایه نشانی، نمونه ها با استفاده از کاغذ سمباده با شماره ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ صیقل داده شدند و ۱۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک حاوی استون کاملاً تمیز و سپس با آب دوبار تقطیر شسته و خشک گردیدند.

پوشش دهی تانتالوم بر روی سطح زیر لایه Ti-6Al-4V. با توجه به اینکه تانتالوم دمای ذوب و تبخیر بالایی دارد برای لایه نشانی ذرات آن، روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) انتخاب گردید و به همین منظور از بین روش های گوناگون PVD، روش پرتو الکترونی(Electron beam) به کار گرفته شد. در این تحقیق، برای انجام لایه نشانی از تفنگ الکترونی (EDS160) با توان ٦۰۰۰w استفاده گردید و پوشش دهی در خلأ با فشار 2×10^{-2} mbar انجام شد. فرآیند تبخیر Ta با اعمال دمای ٥٤٢٥°C بر روی هدف تانتالومی آغاز می گردد. در این شرایط، دمای محیط محفظه نیز به ٤۰۰°C و فشار محفظه به 9×10^{-5} mbar افزایش یافت و لایه نشانی با نرخ ۲A°/S به مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام گرفت. در نهایت پوششی با ضخامت متوسط ۲۰۰ nm بر روی سطح زیرلایه اعمال گردید.

بررسی های میکروسکوپ الکترونی. مورفولوژی سطوح نمونه Ti-6Al-4V به عنوان نمونه شاهد و نمونه های پوشش داده شده با تانتالوم(Ti-6Al-4V/Ta) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (چک SEM, VEGA II, Tescan,)مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز عنصری پوشش اعمال شده توسط EDS ارزیابی گردید.

بررسی های میکروساختاری. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (Philips, X'PertPro) با هدف شناسایی فازهای تشکیل شده در نمونه Ti-6Al-4V/Ta و نمونه شاهد با استفاده از روش گریزینگ انجام گرفت. فازهای موجود در نمونه ها به کمک نرم افزار (Panalytical Software X′ Pert High score Plus) و فایل PDF-2 مشخص گردید [33].

زبری سنجی سطوح. زبری سطح نمونه های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta توسط دستگاه زبری سنج سوزنی MAHR مدل M300C ساخت کشور آلمان در مقیاس میکرو طبق استاندارد مرجع DIN EN ISO 4287 (1998) مورد ارزیابی قرار گرفت. شرایط محیطی جهت انجام آزمایش در دمای ۲۵C° و رطوبت % ۴۰ تنظیم گردید.

میکروسختی سنجی. برای ارزیابی میزان سختی سطح نمونه های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta از دستگاه میکرو

سـختی سـنج Future Tech Crop بـا مـدل FM700 و ساخت کشور ژاپن استفاده گردید. میکروسختی تحـت بار ۵۰ gf و مدت زمان توقف ۵ ثانیه، اندازه گرفته شد. سختی سنجی در سه نقطـه از سـطح نمونـه هـا انجـام گردید و مقدار متوسط سختی محاسبه شد.

آزمون خوردگی. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلـول فیزیولـوژیکی هنـک بـرای ارزیـابی رفتـار خوردگی نمونه های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta به عنوان شاخصـی بـرای زیسـت سـازگاری توسـط دسـتگاه (Autolab/Pgstat12 with FRA Module) انجـام گرفت. در این آزمون سـطح در تمـاس بـا الکترولیـت ۲۵ mm^2 انتخاب گردید. آزمون هـای پلاریزاسـیون در یک سیسـتم سـه الکتـرودی شـامل پلاتـین بـه عنـوان الکترود شـمارنده، الکتـرود کالومـل اشـباع بـه عنـوان الکترود مرجع و نمونه ها به عنوان الکترود کـار انجـام گرفت.

ترکیـب شـیمیایی محلـول هنـک بـه عنـوان الکترولیـت در جـدول (۱) مشـاهده مـی گـردد [34]. جهت گاز زدایی از محلول هنک، محلول قبل از انجـام آزمون به مدت یک ساعت تحت دمش گاز آرگون قرار گرفته و فرآیند دمـش در حـین آزمـون خـوردگی نیـز انجام شد. همچنین pH محلول در ۷/٤ و دمـای ۲ c □ ± ۳۷ ثابت نگه داشـته شـد. نـرخ روبـش در آزمـون خوردگی ۱mV/S در محدوده پتانسـیل ۲۵۰mV کمتـر از پتانسیل مدار باز تا ۱۰۰۰ mV بـالای پتانسـیل مـدار باز و در شرایط اتمسفر آزاد انجام گرفـت. در نهایـت، دانسیته جریان خوردگی با روش برون یابی تافل بـرای هر نمونه محاسبه گردید.

آزمون سنجش رهایش یـون. در ایـن آزمـون جهـت بررسی نقـش پوشـش در ممانعـت از رهـایش عناصـر آلیاژی سـمی، پـس از انجـام آزمـون پلاریزاسـیون در محلول فیزیولوژیک هنک، میـزان غلظـت عناصـر آزاد شده مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت. به این منظـور پس از اتمام آزمون خوردگی، نمونه ها ی شاهد و Ti-6Al-4V/Ta از محلول هنک خـارج گردیـد و محلـول باقی مانده به منظور بررسی و اندازه گیری غلظت یـون های رهایش یافته توسط ICP (طیف سنج نشری نوری توسـط پلاسـمای جفـت شـده القـایی) ,ICP-OES) (Varian Vista-Pro مورد تحلیل کمـی قـرار گرفـت. آزمونهای آماری این مقاله توسط نـرم افـزار اکسـل بـا روش One-Way ANOVA انجام شد.

نتایج و بحث

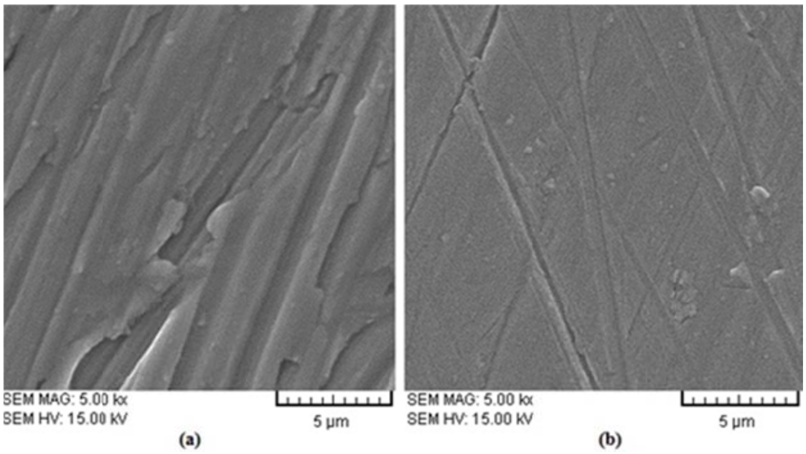
توسعه بیومتریال های جدید برای کاربردهـای درمـانی یکی از دغدغه های اصلی محققان می باشد. ارتوپـدی یکی از آن دسته علومی اسـت کـه بـه منظـور التیـام و جایگزینی اجزاء از دست رفته به طور معمول به چنـین موادی نیازمند می باشد[1-4]. در ایـن تحقیـق نانولایـه تانتالوم به روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) بـا پرتـو الکترونی بر روی Ti-6Al-4V به منظور بهبود خـواص سطحی و خوردگی زیرلایه پوشش داده شد.

بـــا مشـــاهده تصـــاویر SEMریزســـاختار و مورفولوژی سطح نمونه هـای بـا پوشـش Ta و بـدون پوشش مورد بررسی قـرار گرفـت. همـان طـور کـه از تصـاویر SEM شـکل(۱) مشـاهده مـی گـردد ذرات تانتالوم به صورت فازی کاملاً پیوسته سـطح آلیـاژ Ti-6Al-4V را به طور کامل پوشانده است. نتـایج حاصـل از آنالیز EDS شکل (۲) نشان دهنده حضور تانتالوم در سطح آلیاژ Ti-6Al-4V می باشد. مقدار عناصـر Ti، Al و V موجود در سطح نمونه شـاهد بـه ترتیـب ۸٦/۳۳، ۷/۷۰ و ٥/۹٦ درصد وزنی و مقدار عناصـر Ta، Ti، Al و V موجـود در سـطح نمونـه بـا پوشـش (-Ti-6Al 4V/Ta) بـه ترتیـب ۲۳/۹۵، ٦٦/۸۱، ٥/١٤ و ٤/١٠ در صد وزنـی ملاحظـه شـد جـدول (۲). در حقیقـت بـا افزایش مقدار تانتالوم در سطح، مقدار سه عنصر دیگـر در سطح کاهش یافته است. همچنـین، از نتـایج آنـالیز EDS از نقاط مختلف سطح نمونه پوشـش دهـی شـده

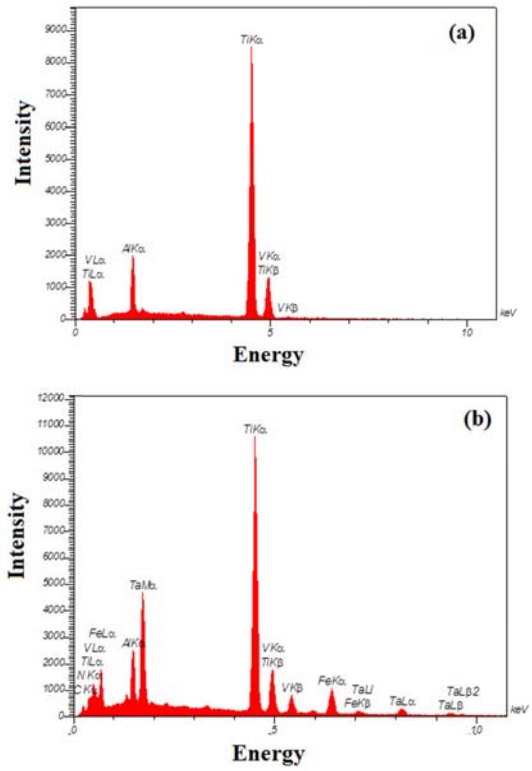
مشاهده گردید که درصد وزنی عناصر نزدیک بـه هـم می باشند. بنابراین، یکنواختی ترکیب در سراسر سـطح نمونه وجود دارد که می تواند سبب جلوگیری از ایجاد خوردگی گالوانیک احتمالی در نمونه ها گردد [3].

جدول ۱ ترکیب شیمیایی محلول هنک

ترکیب	NaCl	$CaCl_۲$	KCl	$MgCl_۲.۶H_۲O$	$NaH_۲PO_۴$	$KH_۲PO_۴$	$MgSO_۴.۷H_۲O$	Glucose
غلظت (g/l)	۸	۰/۱۴	۰/۱۰	۰/۰۶	۰/۶	۰/۰۶	۰/۳۵	۱



شکل ۱ تصاویر SEM (a نمونه Ti-6Al-4V و b) نمونه Ti-6Al-4V/Ta



شکل ۲ نمودار EDS (a **نمونه** Ti-6Al-4V و b) نمونه Ti-6Al-4V/Ta

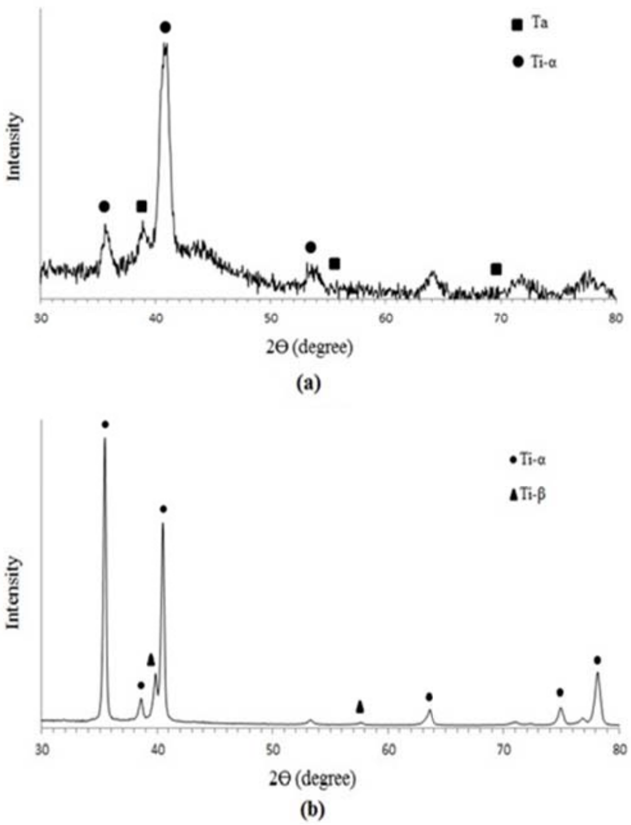
جدول ۲ در صد وزنی (Wt%) عناصر شیمیایی نمونه های
بدون پوشش و با پوشش Ta

نمونه	Ti	Al	V	Ta
Ti−۶Al−۴V	۸٦/۳۳	۷/۷۰	٥/۹٦	−
Ti−۶Al−۴V / Ta	٦٦/۸۱	٥/١٤	٤/١٠	۲۳/۹٥

با مقایسه تصاویر قبل و بعد از پوشش دهی شکل (۱-a و b) مشاهده می شود که شیار های سطحی پس از پوشش دهی کاهش یافته که این بدین معناست که بخشی از شیار ها توسط ذرات تانتالوم پوشش داده شده است. تفاوت در ضریب انبساط حرارتی Ti-6Al-4V و تانتالوم می تواند منجر به پوسته شدن و تشکیل ریز ترک ها در سطح گردد. به نظر می رسد به دلیل پیش گرم شدن زیر لایه در محفظه در دمای ٤٠٠ درجه سانتیگراد هیچگونه تنش حرارتی در فصل مشترک زیر لایه و پوشش تانتالوم ایجاد نشده است که این خود می تواند از پوسته شدن و تشکیل ترک جلوگیری کند. علاوه بر این می بایست به این نکته توجه کرد که پس از اتمام لایه نشانی، نمونه ها با گذر زمان در دمای محفظه سرد شدند تا از تنش های حرارتی محتمل جلوگیری شود [35]. میزان کریستالیته و فازهای موجود در نمونه ها به کمک آزمون XRD بررسی گردید شکل(۳). قله های بلند (پیک) مربوط به نمونه Ti-6Al-4V/Ta در زوایای ۳٥/٥۲٦ =2θ، ۳۸/۹۳ =2θ، ٤٠/٤٠ =2θ، ٤٠/۹۸ =2θ، °٥۳/۲٤٤ =2θ و °٦٤/۱۱۹ =2θ و قله های ضعیف تر در حوالی °٥٥/۷۷ =2θ و °۷۰/۹۷ =2θ آشکار گردید. با بررسی پیک های مرجع تانتالوم (۱۱۸۲-۰۰۱-۰۰) در نرم افزار X′ Pert High score Plus مشاهده شد که پیک مربوط به زوایای ۳۸/٦۱ =2θ، °٥٥/٦٦ =2θ و °٦۹/٥۸ =2θ در تانتالوم به ترتیب بسیار نزدیک به پیک های °۳۸/۹۳ =2θ، °٥٥/۷۷ =2θ و °۷۰/۹۷ =2θ در نمونه Ti-6Al-4V/Ta می باشد. همچنین زوایای دیگر با دامنه نسبتاً بلند مربوط به فاز تیتانیوم در زیر لایه می‌باشند. دامنه کم پیک های تانتالوم را می‌توان با ضخامت کم پوشش تانتالوم مرتبط دانست. اختلاف و تغییر زاویه ناچیز پیک های تانتالوم کریستالی در نمونه Ti-6Al-4V/Ta نسبت به پیک های مرجع تانتالوم را می توان به انحلال جزئی هیدروژن در تانتالوم نسبت داد[36].

تغییر در مورفولوژی سطح و زبری یا صافی آن، پاسخ سلول ها و بافت را به کاشتنی تحت تأثیر قرار می دهد. پوشش های دارای تخلخل با هدف ترغیب رشد بافت و افزایش تثبیت کاشتنی ها در اثر به هم پیوستگی مکانیکی، گسترش یافته اند [37]. در جدول (۳) مقدار متوسط زبری سطح نمونه شاهد و Ti-6Al-4V/Ta مشاهده می گردد. از مقادیر به دست آمده چنین نتیجه گیری می شود که زبری سطح زیرلایه Ti-6Al-4V از ۰/۰٥٥μm به ۰/۱۰۷μm پس از پوشش دهی با تانتالوم تغییر می یابد که این افزایش زبری می تواند باعث تسهیل لنگراندازی سلول و افزایش چسبندگی بین سلول و سطح گردد [3].

نتایج به دست آمده از آزمون سختی در جدول (٤) مشاهده می شود. متوسط میکرو سختی نمونه های Ti-6Al-4V بعد از پوشش دهی از ۳٤٥ HV برای نمونه شاهد به ۳۷۱ HV برای نمونه با پوشش تانتالوم تغییر می یابد. این افزایش مقدار سختی مربوط به تبخیر تانتالوم در دمای بالای ۳۰۰۰°C و سرد شدن در محفظه در دمای نسبتاً پایین ٤٠٠ °C می باشد. همچنین نفوذ متقابل تانتالوم به زیرلایه و بالعکس می تواند یک محلول جامد باعث افزایش سختی گردد[38].



شکل ۳ الگوی a XRD) نمونه Ti-6Al-4V/Ta و b) نمونه شاهد

جدول ۳ میزان متوسط زبری سطح نمونه های بدون پوشش و با پوشش Ta

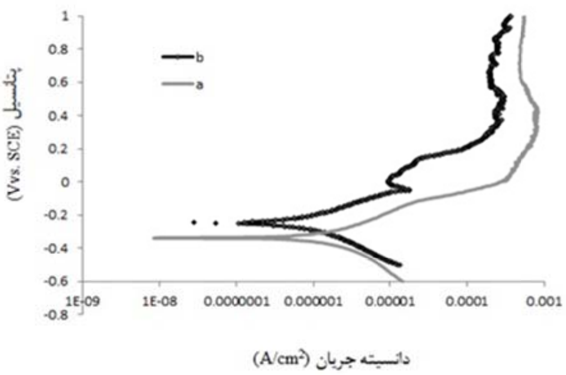
نمونه	زبری (µm)
Ti − ۶Al − ۴V	۰/۰۵۵
Ti − ۶Al − ۴V / Ta	۰/۱۰۷

مطالعه رفتار خوردگی. تیتانیوم و آلیاژهایش به خوردگی حفره ای در شرایط های متفاوت بدن بسیار مقاوم هستند، اما در محلول های با میزان فلورید بالا هنگام پاکسازی دندانی، دستخوش خوردگی می گردند. مشخصات خوردگی یک آلیاژ، تحت تأثیر لایه غیرفعال تشکیل شده روی سطح آن و حضور عناصر آلیاژ کننده می باشد. تشکیل اکسید وانادیوم در لایۀ **غیرفعال** آلیاژ Ti-6Al-4V باعث ایجاد جاهای خالی در لایه اکسیدی روی سطح آلیاژ می گردد و سبب خوردگی در ایمپلنت می گردد [15]. بنابراین تهیۀ **ایمپلنت هایی با مقاومت** به خوردگی بالا برای افزایش طول عمر ایمپلنت در بدن انسان ضروری می باشد.

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه شاهد و Ti-6Al-4V/Ta در محلول فیزیولوژیکی هنک در شکل (٤) مشاهده می شود. با بررسی نمودار ها می توان نتیجه گرفت که پتانسیل خوردگی نیز پس از پوشش دهی سطح با تانتالوم مثبت تر شده به گونه ای که از V ۰/۲۹- برای نمونه شاهد به V ۰/۲۱- برای نمونه با پوشش تانتالوم تغییر می یابد. تغییر در پتانسیل خوردگی، نشان دهنده ایجاد اصلاح در سطح آلیاژ تیتانیوم توسط پوشش تانتالوم می باشد. همچنین مثبت شدن پتانسیل در نمونه پوشش داده شده را می توان به حذف یا پوشانده شدن سطح توسط لایه ای از تانتالوم مرتبط دانست.

جدول ٤ میزان متوسط سختی سطح نمونه ها

سختی (HV)	نمونه
۳۴۵±۱/۱	Ti−۶Al−۴V
۳۷۱±۰/۵	Ti−۶Al−۴V/Ta



شکل ٤ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک a) نمونه شاهد و b) نمونه Ti-6Al-4V/Ta

نتایج حاصل از آزمون خوردگی در جدول (٥) نشان داده شده است. کاهش نرخ خوردگی را می توان با افزایش میزان تانتالوم در سطح پس از انجام فرآیند پوشش دهی توضیح داد. دانسیته جریان خوردگی نیز از $\mu A/cm^2$ ۱/۹ به $\mu A/cm^2$ ۰/۷ پس از پوشش دهی تقلیل می یابد که در نوع خود حاکی از دو برابر شدن مقاومت به خوردگی نمونه شاهد پس از پوشش دهی سطح آن می باشد. مقدار بسیار پائین دانسیته جریان خوردگی و دانسیته جریان پسیو در Ti-6Al-4V/Ta ناشی از حضور لایه سطحی مقاوم به خوردگی پنتاکسید تانتالوم (Ta_2O_5) می باشد که این رفتار را می توان به پایداری مؤثر لایه Ta_2O_5 نسبت به TiO_2 موجود بر روی سطح آلیاژ تیتانیوم نسبت داد [39].

برای درک بهتر رفتار تخریب نمونه ها در محیط فیزیولوژیک، پس از انجام آزمون خوردگی از محلول هنک که در تماس با نمونه ها بود، به طور جداگانه ICP گرفته شد. نتایج نشان داد که غلظت یون های آزاد شده از نمونه شاهد و نمونه Ti-6Al-4V/Ta با یکدیگر متفاوت می باشند. نتایج این آزمون در جدول (٦) مشاهده می گردد. نمونه پوشش داده شده با تانتالوم قادر است با تشکیل لایه اکسید پایدار Ta_2O_5 به عنوان یک مانع، میزان رهایش عناصر سمی نظیر وانادیوم را در حین آزمون خوردگی به نصف کاهش دهد. همچنین میزان رهایش یون تانتالوم در نمونه پوشش دهی شده در مقایسه با رهایش میزان یون تیتانیوم بینهایت کم و بسیار ناچیز بود. پس می توان چنین نتیجه گرفت که نمونه Ti-6Al-4V/Ta نسبت به نمونهTi-6Al-4V از پایداری شیمیایی و زیست سازگاری بالاتری برخوردار می باشد. بنابراین نتایج حاصل از آزمایش ها نشان می دهند که آلیاژ Ti-6Al-4V پوشش داده شده با تانتالوم با توجه به مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی عالی که دارد، می تواند به صورت پوشش بر روی ایمپلنت‌های پزشکی مورد استفاده قرار بگیرد.

جدول ۵ پارامترهای بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ها

$I_{pass}(A/cm^۲)$	$E_{com}(v)$	$I_{com}(A/cm^۲)$	OCP(mv)	نمونه
۵۰۰	-۰/۲۹	۱۹×۱۰^{-۷}	۳۳۰	Ti-۶Al-۴V
۲۵۰	-۰/۲۱	۷×۱۰^{-۷}	۱۸۰	Ti-۶Al-۴V/Ta

جدول ٦ غلظت یون های آزاد شده از نمونه های شاهد و پوشش دهی شده

V ($ppm/cm^۲$)	Al ($ppm/cm^۲$)	Ti ($ppm/cm^۲$)	نمونه
۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۰٤	Ti-۶Al-۴V
۰/۰٤	۰/۰٤	۰/۰۲	Ti-۶Al-۴V/Ta

نتیجه گیری

در این تحقیق به منظور بهبود خواص سطحی از جمله مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری آلیاژ Ti-6Al-4V، لایه نازکی از تانتالوم با ضخامت ۲۰۰nm توسط روش PVD با پرتو الکترونی بر روی سطح آلیاژ تیتانیوم پوشش داده شد. مطالعه در زمینه رفتار خوردگی نمونه های Ti-6Al-4V و Ti-6Al-4V/Ta نشان داد که پوشش Ta به طور قابل ملاحظه ای، پتانسیل خوردگی را افزایش و دانسیته جریان خوردگی را کاهش می دهد. همچنین غلظت عناصر آزاد شده در حین آزمون خوردگی برای نمونه های با پوشش Ta به دلیل وجود لایۀ پایدار Ta_2O_5 بر روی سطح به نصف کاهش می یابد. علاوه بر این، پوشش Ta سبب افزایش سختی و زبری سطح آلیاژ تیتانیوم می گردد. بنابراین، با توجه به خواص مطلوب تانتالوم به عنوان پوشش نانو متری بر روی سطح آلیاژ تیتانیوم، این بیومواد می تواند گزینه مناسبی برای کاربرد در کاشتنی های پزشکی باشد.

مراجع

1. Arnould, C., Denayer, J., Planckaert, M., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Bilayers coating on titanium surface: The impact on the hydroxyapatite initiation", *Journal of Colloid and Interface Science*., Vol.341, pp. 75-82, (2010).
2. Aubry, D., Volcke, C., Arnould, C., Humbert, C., Thiry, P.A., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Molecular functionalization of tantalum oxide surface towards development of apatite growth", *Applied Surface Science*., Vol.255, pp. 4765-4772, (2009).
3. Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., and Gogia, A.K., "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review", *Progress in Materials Science*., Vol.54, pp. 397-425, (2009).
4. Heimann, R.B., "Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic

coatings", *Surface and Coatings Technology*., Vol.233, pp. 27-38, (2013).

5. Liu, X., Chu, P.K., and Ding, C., "Surface nano-functionalization of biomaterials", *Materials Science and Engineering:* R: Reports., Vol.70, pp. 275-302, (2010).
6. Minagar, S., Berndt, C.C., Wang, J., Ivanova, E., and Wen, C., "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces", *Acta Biomaterialia*., Vol.8, pp. 2875-2888, (2012).
7. Arnould, C., Korányi, T.I., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Fabrication of tantalum oxide/carbon nanotubes thin film composite on titanium substrate", *Journal of Colloid and Interface Science*., Vol.344, pp. 390-394, (2010).
8. Naahidi, S., Jafari, M., Edalat, F., Raymond, K., Khademhosseini, A., and Chen, P., "Biocompatibility of engineered nanoparticles for drug delivery", *Journal of Controlled Release*., Vol.166, pp. 182-194, (2013).
9. Purnama, A., Hermawan, H., Couet, J., and Mantovani, D., "Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: State-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation", *Acta Biomaterialia*., Vol.6, pp. 1800-1807, (2010).
10. Balla, V.K., Bodhak, S., Bose, S., and Bandyopadhyay, A., "Porous tantalum structures for bone implants: Fabrication, mechanical and in vitro biological properties", *Acta Biomaterialia*., Vol.6, pp. 3349-3359, (2010).
11. Kalmodia, S., Goenka, S., Laha, T., Lahiri, D., Basu, B., and Balani, K., "Microstructure, mechanical properties, and in vitro biocompatibility of spark plasma sintered hydroxyapatite–aluminum oxide–carbon nanotube composite", *Materials Science and Engineering: C*., Vol.30, pp. 1162-1169, (2010).
12. Kwok, C.T., Wong, P.K., Cheng, F.T., and Man, H.C., "Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition", *Applied Surface Science*., Vol.255, pp. 6736-6744, (2009).
13. Wu, S., Liu, X., Yeung, K.W.K., Guo, H., Li, P., Hu, T., Chung, C.Y., and Chu, P.K., "Surface nano-architectures and their effects on the mechanical properties and corrosion behavior of Ti-based orthopedic implants", *Surface and Coatings Technology*., Vol.233, pp. 13-26, (2013).
14. Okazaki, Y., and Gotoh, E., "Metal release from stainless steel, Co–Cr–Mo–Ni–Fe and Ni–Ti alloys in vascular implants", *Corrosion Science*., Vol.50, pp. 3429-3438, (2008).
15. Choe, H.-C., Saji, V.S., and Ko, Y.-M., "Mechanical properties and corrosion resistance of low rigidity quaternary titanium alloy for biomedical applications", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*., Vol.19, pp. 862-865, (2009).
16. Arnould, C., Volcke, C., Lamarque, C., Thiry, P.A., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Titanium modified with layer-by-layer sol–gel tantalum oxide and an organodiphosphonic acid: A coating for hydroxyapatite growth", *Journal of Colloid and Interface Science*., Vol.336, pp. 497-503, (2009).
17. Maho, A., Detriche, S., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Sol–gel synthesis of tantalum oxide and

phosphonic acid-modified carbon nanotubes composite coatings on titanium surfaces", *Materials Science and Engineering: C.*, Vol.33, pp. 2686-2697, (2013).

18. Leng, Y.X., Chen, J.Y., Yang, P., Sun, H., Wang, J., and Huang, N., "The biocompatibility of the tantalum and tantalum oxide films synthesized by pulse metal vacuum arc source deposition", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms., Vol.242, pp. 30-32, (2006).
19. Miyazaki, T., Kim, H.-M., Kokubo, T., Ohtsuki, C., Kato, H., and Nakamura, T., "Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid", *Biomaterials*., Vol.23, pp. 827-832, (2002). 23, 827-832.
20. Cheng, Y., Cai, W., Zheng, Y.F., Li, H.T., and Zhao, L.C., "Surface characterization and immersion tests of TiNi alloy coated with Ta", *Surface and Coatings Technology*., Vol.190, pp. 428-433, (2005).
21. Singh, M., Srivastava, S., Agarwal, S., Kumar, S., and Vijay, Y.K., "Optical properties of d.c. magneto sputtered tantalum and titanium nanostructure thin film metal hydrides", *Bull Mater Sci.*, Vol.33, pp. 569-573, (2010).
22. Kaufmann, D., Mönig, R., Volkert, C.A., and Kraft, O., "Size dependent mechanical behaviour of tantalum", *International Journal of Plasticity*., Vol.27, pp. 470-478, (2011).
23. Macionczyk, F., Gerold, B., and Thull, R., "Repassivating tantalum/tantalum oxide surface modification on stainless steel implants" *Surface and Coatings Technology*., Vol.142-144, pp. 1084-1087, (2001).
24. Leng, Y.X., Sun, H., Yang, P., Chen, J.Y., Wang, J., Wan, G.J., Huang, N., Tian, X.B., Wang, L.P., and Chu, P.K., "Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films*., Vol.398-399, pp. 471-475, (2001).
25. Ligot, S., Godfroid, T., Music, D., Bousser, E., Schneider, J.M., and Snyders, R., "Tantalum-doped hydroxyapatite thin films: Synthesis and characterization", *Acta Materialia*., Vol.60, pp. 3435-3443, (2012).
26. Vutova, K., Vassileva, V., Koleva, E., Georgieva, E., Mladenov, G., Mollov, D., and Kardjiev, M., "Investigation of electron beam melting and refining of titanium and tantalum scrap", *Journal of Materials Processing Technology*., Vol.210, pp. 1089-1094, (2010).
27. Meng, F., Li, Z., and Liu, X., "Synthesis of tantalum thin films on titanium by plasma immersion ion implantation and deposition", *Surface and Coatings Technology*., Vol.229, pp. 205-209, (2013).
28. Hemmersam, A.G., Foss, M., Chevallier, J., and Besenbacher, F., "Adsorption of fibrinogen on tantalum oxide, titanium oxide and gold studied by the QCM-D technique", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*., Vol.43, pp. 208-215, (2005).
29. Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., and Kawasaki, T., "Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium", *Biomaterials*., Vol.22, pp. 1253-1262, (2001).

30. Bermúdez, M.-D., Carrión, F.J., Martínez-Nicolás, G., and López, R., "Erosion–corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium", *Wear*., Vol.258, pp. 693-700, (2005).
31. Li, Y., Zhang, S., Guo, L., Dong, M., Liu, B., and Mamdouh, W., "Collagen coated tantalum substrate for cell proliferation", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*., Vol.95, pp. 10-15, (2012).
32. Chaneliere, C., Autran, J.L., Devine, R.A.B., and Balland, B., "Tantalum pentoxide (Ta2O5) thin films for advanced dielectric applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports*., Vol.22, pp. 269-322, (1998).
33. David, B., Pizúrová, N., Schneeweiss, O., Klementová, M., Šantavá, E., Dumitrache, F., Alexandrescu, R., and Morjan, I., "Magnetic properties of nanometric Fe-based particles obtained by laser-driven pyrolysis", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*., Vol.68, pp. 1152-1156, (2007).
34. Choubey, A., Basu, B., and Balasubramaniam, R., "Electrochemical behavior of intermetallic Ti3Al-based alloys in simulated human body fluid environment", *Intermetallics*., Vol.12, pp. 679-682, (2004).
35. Johnson, C. A., Ruud, J. A., Bruce, R., and Wortman, D., "Relationships between residual stress, microstructure and mechanical properties of electron beam–physical vapor deposition thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology*., Vol.108–109, pp. 80-85, (1998).
36. Park, K.Y., Kim, H.J., and Suh, Y.J., "Preparation of tantalum nanopowders through hydrogen reduction of TaCl5 vapor. Powder Technology"., Vol.172, pp. 144-148, (2007).
37. Sun, Y. S., Chang, J.-H., and Huang, H.-H., "Corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface coated with amorphous tantalum pentoxide", *Thin Solid Films*., Vol.528, pp. 130-135, (2013).
38. Reiners, G., "ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering". 1051 Seiten, 106 Artikel, 141 Autoren, ASM International Materials Park, OH 44073-0002, USA, December 1994, £ 126.00 (ASM Members £ 95.00), ISBN 0-87170-384-X. In Europa zu beziehen durch: American Technical Publishers Ltd., 27–29 Knowl Piece, Wilbury Way, Hitchin Herts, SG4 OSX, England. Materials and Corrosion., (1996).
39. Nageswara Rao, G. V. S., Hanumantha Rao, M., and Appa Rao, B. V., "Electrochemical characterization of biomedical titanium alloy Ti-35Nb-7Zr-5Ta", *International Journal of Advanced Engineering Technology*., Vol.3, pp. 217-222, (2012).